










2002 / D-505  
Ab s**SULPHONATION OF REGENERATED CELLULOSE WITH SULPHONATED  
POLYMERS AND USE OF THE THUS MODIFIED FIBRES**

**Patent number:** WO9637641  
**Publication date:** 1996-11-28  
**Inventor:** HUBER BERND (DE); SCHRELL ANDREAS (DE)  
**Applicant:** HUBER BERND (DE); HOECHST AG (DE); SCHRELL ANDREAS (DE)  
**Classification:**  
- international: D01F2/00; D01F2/04; D01F2/06; D01F2/10; D06P3/60; C08B31/12  
- european: C08B31/12, D01F2/06, D01F2/10, D01F2/24, D06P3/60B, D06P5/22  
**Application number:** WO1996EP02081 19960515  
**Priority number(s):** DE19951019025 19950524

**Also published as:**

 EP0828869 (A1)  
 US5986087 (A1)  
 EP0828869 (B1)  
 DE19519025 (C1)

**Cited documents:**

 GB1336011  
 CH659241  
 JP61146810  
 JP61174485  
 JP44002056B  
more >>

Abstract not available for WO9637641

Abstract of correspondent: **US5986087**

PCT No. PCT/EP96/02081 Sec. 371 Date Nov. 21, 1997 Sec. 102(e) Date Nov. 21, 1997 PCT Filed May 15, 1996 PCT Pub. No. WO96/37641 PCT Pub. Date Nov. 28, 1996 Sulfonated regenerated cellulose fiber obtained by adding a modifier to a viscose dope or alkali cellulose or cellulose solution and spinning fiber therefrom, wherefor the modifier is a starch etherified with C2-C5-alkylsulfonic acid radicals and having a degree of substitution of 0.1 to 3, a starch admixed with vinylsulfonic acid or a styrenesulfonic acid, or a polymeric styrenesulfonic acid or polymeric vinylsulfonic acid.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

|   |   |   |
|---|---|---|
| <b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b><br><b>D01F 2/00, 2/04, 2/06, 2/10, D06P 3/60,</b><br><b>C08B 31/12</b>   | <b>A1</b>   | <b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/37641</b><br><b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 28. November 1996 (28.11.96) |
| <b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP96/02081<br><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 15. Mai 1996 (15.05.96)<br><br><b>(30) Prioritätsdaten:</b><br>195 19 025.4      24. Mai 1995 (24.05.95)      DE<br><br><b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b><br>HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];<br>Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).<br><br><b>(72) Erfinder; und</b><br><b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> SCHRELL, Andreas<br>[DE/DE]; Gersthofer Strasse 13, D-65929 Frankfurt am<br>Main (DE). HUBER, Bernd [DE/DE]; Gonsdorfer Hang<br>64, D-93309 Kelheim (DE).  | <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> JP, MX, US, europäisches Patent (AT,<br>BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,<br>NL, PT, SE).<br><br><b>Veröffentlicht</b><br><i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i><br><i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i><br><i>Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i><br><i>eintreffen.</i> |   |
| <b>(54) Title:</b> SULPHONATION OF REGENERATED CELLULOSE WITH SULPHONATED POLYMERS AND USE OF THE THUS<br>MODIFIED FIBRES<br><br><b>(54) Bezeichnung:</b> SULFONIERUNG VON REGENERATCELLULOSE MIT SULFONIERTEN POLYMEREN UND VERWENDUNG<br>DER MODIFIZIERTEN FASERN<br><br><b>(57) Abstract</b><br><br>Sulphonated regenerated cellulose fibres are produced by adding a modifier to a viscose mass or to an alkaline cellulose or cellulose solution and by spinning it into fibres. The modifier is starch etherified with C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> alkyl sulphonic acid residues with a substitution degree from 0.1 to 3, starch mixed with vinyl or styrene sulphonic acid, a polymer styrene sulphonic acid or a polymer vinyl sulphonic acid.<br><br><b>(57) Zusammenfassung</b><br><br>Sulfonierte Regeneratcellulosefasern, hergestellt indem man einer Viskosemasse oder Alkalicellulose oder Celluloselösung einen Modifikator zusetzt und zu Fasern verspinnt, wobei der Modifikator eine mit C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> -Alkylsulfonsäure-Resten veretherete Stärke mit einem Substitutionsgrad von 0,1 bis 3, eine mit Vinylsulfonsäure oder einer Styrolsulfonsäure versetzte Stärke, oder eine polymere Styrolsulfonsäure oder polymere Vinylsulfonsäure ist. |   |   |

BEST AVAILABLE COPY

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

|    |                                |    |                                   |    |                                |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AM | Armenien                       | GB | Vereinigtes Königreich            | MX | Mexiko                         |
| AT | Österreich                     | GE | Georgien                          | NE | Niger                          |
| AU | Australien                     | GN | Guinea                            | NL | Niederlande                    |
| BB | Barbados                       | GR | Griechenland                      | NO | Norwegen                       |
| BE | Belgien                        | HU | Ungarn                            | NZ | Neuseeland                     |
| BF | Burkina Faso                   | IE | Irland                            | PL | Polen                          |
| BG | Bulgarien                      | IT | Italien                           | PT | Portugal                       |
| BJ | Benin                          | JP | Japan                             | RO | Rumänien                       |
| BR | Brasilien                      | KE | Kenya                             | RU | Russische Föderation           |
| BY | Belarus                        | KG | Kirgisistan                       | SD | Sudan                          |
| CA | Kanada                         | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden                       |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KR | Republik Korea                    | SG | Singapur                       |
| CG | Kongo                          | KZ | Kasachstan                        | SI | Slowenien                      |
| CH | Schweiz                        | LI | Liechtenstein                     | SK | Slowakei                       |
| CI | Côte d'Ivoire                  | LK | Sri Lanka                         | SN | Senegal                        |
| CM | Kamerun                        | LR | Liberia                           | SZ | Swasiland                      |
| CN | China                          | LK | Litauen                           | TD | Tschad                         |
| CS | Tschechoslowakei               | LU | Luxemburg                         | TG | Togo                           |
| CZ | Tschechische Republik          | LV | Lettland                          | TJ | Tadschikistan                  |
| DE | Deutschland                    | MC | Monaco                            | TT | Trinidad und Tobago            |
| DK | Dänemark                       | MD | Republik Moldau                   | UA | Ukraine                        |
| EE | Estland                        | MG | Madagaskar                        | UG | Uganda                         |
| ES | Spanien                        | ML | Mali                              | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland                       | MN | Mongolei                          | UZ | Usbekistan                     |
| FR | Frankreich                     | MR | Mauretanien                       | VN | Vietnam                        |
| GA | Gabon                          | MW | Malawi                            |    |                                |

**BEST AVAILABLE COPY**

## Sulfonierung von Regeneratcellulose mit sulfonierten Polymeren und Verwendung der modifizierten Fasern

In ihrem Färbeverhalten gleichen Viskosefasern im wesentlichen denen der Baumwollfasern. Zum Färben cellulosischer Natur- oder Regeneratfasern sind daher alkalispendinge Mittel sowie Elektrolyte notwendig, um befriedigende Fixiierungsergebnisse mit Reaktivfarbstoffen zu erzielen.

Gewünscht sind aber auch Celluloseregeneratfasern, die mit kationischen Farbstoffen unter neutralen Bedingungen gefärbt werden können. Eine solche Faser, z.B. in Mischung mit Acrylfasern, ermöglicht dem Textilveredler ein einbadiges Färben beider Faseranteile und bietet neben den ökologischen auch zeitliche und damit wirtschaftliche Vorteile im Färbeprozess.

Es bestand daher ein großer Bedarf nach Regeneratcellulosefasern, die sich bezüglich Färben mit kationischen Farbstoffen unter schwach sauren Bedingungen wie Acrylfasern verhalten.

Diese Aufgabe wurde überraschenderweise gelöst durch Beimischen eines sulfonierten Stärkederivats oder einer polymeren Sulfonsäure zu einer Viskosemasse oder zur Alkalicellulose oder durch Beimischen zu einer Celluloselösung.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind sulfonierte Regeneratcellulosefasern, hergestellt indem man einer Viskosemasse oder Alkalicellulose oder Celluloselösung einen Modifikator zusetzt und zu Fasern verspinnt, wobei der Modifikator eine mit  $C_2$ - $C_5$ -Alkylsulfonsäure-Resten veretherte Stärke mit einem Substitutionsgrad von 0,1 bis 3; eine mit Vinylsulfonsäure oder einer Styrolsulfonsäure versetzte Stärke, oder eine polymere Styrolsulfonsäure oder polymere Vinylsulfonsäure ist.

Die veretherten Stärken haben einen Substitutionsgrad zwischen 0,1 und 3. Ein Substitutionsgrad von 3 bedeutet, daß jede der drei freien OH-Gruppen in jeder Glucose-Einheit verethert ist. Ein Substitutionsgrad von 0,1 bedeutet, daß statistisch in jeder zehnten Glucose-Einheit eine OH-Gruppe verethert ist.

Sulfonierte Stärken mit einem Substitutionsgrad von etwa 0,05 sind an sich bekannt (Houben-Weyl, 1987, Bd. E 20, Teil 3, S. 2135-2151), solche mit einem Substitutionsgrad von 0,1 und höher sind jedoch noch nicht beschrieben.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher auch vorstehend beschriebene mit  $(C_2-C_5)$ -Alkylsulfonsäure-Resten veretherte Stärken mit einem Substitutionsgrad zwischen 0,1 und 3, vorzugsweise 0,11 bis 2, insbesondere 0,2 bis 1.

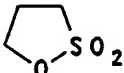
Bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind besagte Stärkeether, deren Ethergruppe die Formel  $-O-(CH_2)_x-SO_3M$  oder  $-O-CH_2-CHOH-CH_2-SO_3M$  hat, wobei M Wasserstoff, ein Alkalimetall, wie Li, Na oder K, oder ein Erdalkalimetall, wie Mg oder Ca, ist und x die Zahl 2 oder 3 ist. Besonders bevorzugt sind solche Stärkeether, deren Ethergruppe die Formel  $-O-CH_2CH_2-SO_3M$  oder  $-O-(CH_2)_3-SO_3M$  hat.

Die erfindungsgemäßen Stärkeether mit besagtem hohem Substitutionsgrad sind als etwa 20 %ige Lösungen in Wasser fließfähige bis hochviskose Massen von 2 bis 25 Pas, die ohne weitere Aufarbeitung bei der Herstellung der Cellulose-Regeneratfasern der Spinnmasse, Alkalicellulose oder Celluloselösung zugesetzt werden können.

Der Polymerisationsgrad der erfindungsgemäßen Stärkeether liegt zweckmäßigerweise zwischen 100 und 1000, vorzugsweise 200 und 600, Anhydroglucoseeinheiten. Bei Polymerisationsgraden kleiner als 100 besteht die Gefahr, daß die Stärkeether nach dem Verspinnen aus der Faser ausgewaschen werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Stärkeether erfolgt, indem man eine beliebige Stärke, beispielsweise Kartoffelstärke, Maisstärke oder Weizenstärke, mit einer substituierten  $C_2$ - $C_5$ -Alkylsulfonsäure, deren Substituent(en) (eine) gegenüber OH-Gruppen reaktive Gruppe(n) ist (sind), beispielsweise eine  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -Hydroxy-, eine 1,2-Epoxy- oder eine 1-(Sulfatoethylsulfon)-Gruppe, aufweist oder mit einem cyclischen Sulfonat, bei einem pH-Wert von 9 bis 14, vorzugsweise von 10 bis 13, umsetzt. Die Umsetzungstemperatur beträgt zweckmäßigerweise 15 bis 80°C. Die  $C_2$ - $C_5$ -Alkylsulfonsäure wird, je nach dem gewünschten Substitutionsgrad der Stärke, im molaren Verhältnis Alkylsulfonsäure : einer Anhydroglycoseeinheit von 0,1:1 bis zweckmäßigerweise 4:1 umgesetzt.

Beispiele für die vorstehend genannten substituierten Alkylsulfonsäuren, die zur Veretherung der Stärke eingesetzt werden, sind 2-Chlorethansulfonsäure,

3-Chlorpropansulfonsäure und 

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen sulfonierten Regeneratcellulosefasern ist auch eine mit Vinylsulfonsäure oder einer Styrolsulfonsäure, beispielsweise p-Styrolsulfonsäure, modifizierte Stärke geeignet. Diese modifizierte Stärke wird hergestellt, indem man eine beliebige Stärke, wie Kartoffelstärke, Maisstärke oder Weizenstärke, mit der genannten Vinyl- oder Styrolsulfonsäure, gegebenenfalls in wäßriger Lösung, bei einem pH-Wert von 8 bis 13 umsetzt.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen sulfonierten Regeneratcellulosefasern sind auch polymere Styrol- und Vinylsulfonsäuren geeignet, die einen

Polymerisationsgrad von 200 bis 600 Monomereinheiten haben. Beispiele sind Poly-p-Styrolsulfonsäure-Natriumsalz und Polyvinylsulfonsäure-Natriumsalz.

Die zur Herstellung der aminierten Cellulose-Regeneratfasern eingesetzten Modifikatoren lassen sich aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit in guter Verteilung direkt in die Spinnmasse einrühren oder als wäßrige Lösung, gegebenenfalls mit Hilfe von Emulgatoren, in die Viskosespinnmasse einarbeiten. Der besondere Vorteil im Fall der sulfonierten Stärkeether liegt darin, daß keine Zwischenisolierung erforderlich ist, da bei der Herstellung dieser Stärkeether fließfähige Massen entstehen, die ohne weitere Aufarbeitung zur Modifizierung der Cellulose-Regeneratfasern in die Spinnmasse eingearbeitet werden können. Der Zusatz des Modifikators erfolgt in einer Menge von 1 bis 20 %, gerechnet als Trockensubstanz, vorzugsweise 1 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den Cellulosegehalt der Spinnmasse, vor der Fällung und Verformung. Die Filtrierbarkeit der Viskose zeigt keine Verschlechterung im Vergleich mit zusatzfreien Proben, so daß im Zuge des Spinnvorganges kein Verstopfen der Spinndüse zu beobachten ist. Die Verformung der Viskose wird nach üblichen und bekannten Methoden durchgeführt, wie z.B. mit Spinndüsen, einem nachfolgenden Fällbad, sowie gegebenenfalls weiteren Nachbehandlungsbädern.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung der aminierten Cellulose-Regeneratfasern besteht darin, den Modifikator in die Alkalicellulose, einer Vorstufe der Viskose, miteinzurühren. Nach Xanthogenierung und Einpressen in ein saures Fällbad wird auch auf diesem Weg eine sulfonierte Viskosefaser erhalten.

Die nach den beschriebenen Methoden erhaltenen Fasern können nach Verarbeitung zu Geweben und Gewirken nach verschiedenen Verfahren, wie Auszieh-, Klotz- und modernen Druckverfahren, wie Ink-Jet-Verfahren, unter schwach sauren Bedingungen mit kationischen Farbstoffen gefärbt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung eines gefärbten oder bedruckten Textilmaterials aus Celluloseregeneratfasern, dadurch gekennzeichnet, daß man einer Viskosemasse, Alkalicellulose oder Celluloselösung besagte Modifikatoren zusetzt und beispielsweise nach dem Viskosespinnverfahren oder aus der Celluloselösung Fasern spinnst, die Fasern zu einem Gewebe oder Gewirke verarbeitet und dieses mit einem oder mehreren kationischen Farbstoffen färbt oder bedruckt.

Das textile modifizierte Fasermaterial, das in das erfindungsgemäße Färbeverfahren eingesetzt wird, kann in allen Verarbeitungszuständen, so als Garn, Flocke, Kammzug und Stückware (Gewebe) vorliegen.

Das erfindungsgemäße Färben der modifizierten textilen Fasermaterialien erfolgt analog bekannten Färbeweisen und Druckverfahren zum Färben und Bedrucken von Fasermaterialien mit wasserlöslichen kationischen textilen Farbstoffen und unter Anwendung der hierfür üblicherweise eingesetzten Temperaturbereiche und Farbstoffmengen. Mit kationischen Farbstoffen wird bei Kochtemperatur bei einem pH-Wert zwischen 4,5 und 6 gefärbt. Elektrolytsalze kommen im allgemeinen nicht zum Einsatz.

Färbeverfahren, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind beispielsweise die verschiedenen Ausziehverfahren, wie das Färben auf dem Jigger und auf der Haspelkufe oder das Färben aus langer und kurzer Flotte, das Färben in Jet-Färbemaschinen, das Färben nach Klotz-Kaltverweilverfahren oder nach einem Klotz-Heißdampf-Fixierverfahren.

Zu den erfindungsgemäß nutzbaren Färbeverfahren zählen auch die Drucktechniken, einschließlich des Ink-Jet-Printings und des Transferdruckes.

Die Farbstoffe, die zum Färben der sulfonierten Cellulose-Regeneratfasern genutzt werden, sind kationischer Natur. Handelsnamen solcher Farbstoffe sind beispielsweise <sup>®</sup>Maxilone, <sup>®</sup>Astrazone, <sup>®</sup>Remacryle, <sup>®</sup>Basacryle und



® Sandocryle (Ullmanns Enzyklopädie d. technischen Chemie, 4 Aufl. Bd. 13, S. 571 ff.).

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Wenn nicht anders angegeben, sind die in den Beispielen angeführten Teile Gewichtsteile und Prozente Gewichtsprozente. Die Molmassen der verwendeten Stärken sind üblicherweise auf die Monomereinheiten bezogen.

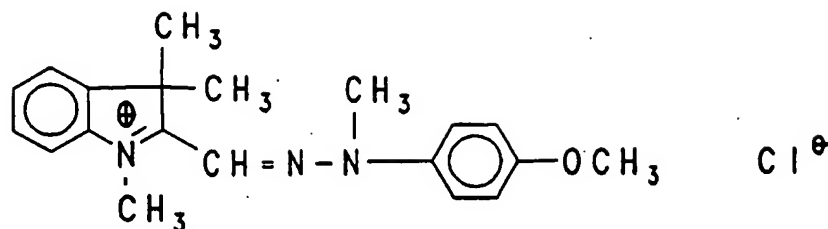
#### Beispiel 1

In eine betriebsübliche Spinnviskose mit einem Cellulosegehalt von 8,9 %, einem Alkaligehalt von 5 % und einer Viskosität von 38 Kugelfallsekunden bei 30°C wird ein Poly-(p-Styrolsulfonsäure-Natriumsalz) eingerührt. Dabei wird wie folgt gearbeitet:

52 Teile einer 20%igen Poly-(p-Styrolsulfonsäure Natriumsalz)-Lösung werden mit 436 Teilen Spinnviskose vermischt. Diese Vormischung wird in 2522 Teile Spinnviskose eingerührt.

Nach dem Entgasen wird die Spinnmasse nach betriebsüblichen Viskosespinnverfahren in ein schwefelsaures, natrium- und zinksulfathaltiges Bad zu Fasern versponnen, in sauren Bädern verstreckt, geschnitten, gewaschen, präpariert und getrocknet. Das so erhaltene Material kann dann nach einem Ausziehverfahren gefärbt werden.

Dazu wickelt man 30 Teile Viskosefaser auf eine Kreuzspule und behandelt das Garn in einer Garnfärbeapparatur, die 450 Teile (bezogen auf das Gewicht der Ware) einer Flotte, die 0,6 Teile, bezogen auf das Warenanfangsgewicht, eines elektrolythaltigen Farbstoffs der allgemeinen Formel



enthält und heizt auf 98°C auf, wobei die Flotte im Wechsel von innen nach außen und von außen nach innen gepumpt wird. Nach 60 min bei dieser Temperatur läßt man die Flotte ab, spült und wäscht nach den üblichen Konditionen die erhaltene Färbung nach. Man erhält eine egal goldgelb gefärbte Faser mit den allgemein guten Echtheiten für kationische Farbstoffe.

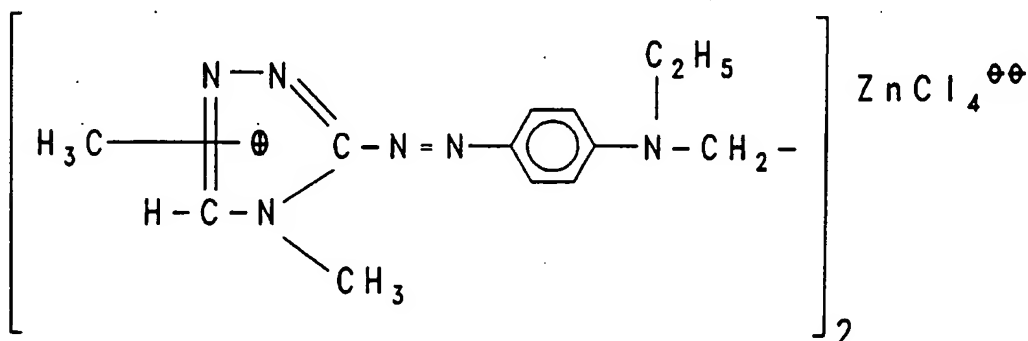
#### Beispiel 2

In eine betriebsübliche Spinnviskose mit einem Cellulosegehalt von 8,9 %, einem Alkaligehalt von 5 % und einer Viskosität von 38 Kugelfallsekunden bei 30°C wird eine mit Vinylsulfonsäure modifizierte Kartoffelstärke eingerührt. Die sulfonierte Stärke wurde zunächst auf folgendem Weg hergestellt:

160 g (0,96 mol) Kartoffelstärke, technisch trocken, werden in einem Knetter in 600 ml Wasser und 17,6 g (0,44 mol) Ätznatron eingetragen. Anschließend wurden zu dieser Mischung 208 g (0,4 mol) einer 25 %igen Lösung von Vinylsulfonsäure gegeben. Die Mischung wurde 4 Stunden bei 90°C geknetet, auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Schwefelsäure auf pH 6 gestellt. Das so erhaltene Stärkederivat wird wie folgt in eine Spinnviskose eingearbeitet: 100 Teile der modifizierten Stärke werden mit 436 Teilen Spinnviskose vermischt. Diese Vormischung wird in 2522 Teile Spinnviskose eingerührt.

Nach dem Entgasen wird die Spinnmasse nach betriebsüblichen Viskosespinnverfahren in ein schwefelsaures, Natrium- und Zinksulfat-haltiges Bad zu Fasern versponnen, in sauren Bädern verstreckt, geschnitten, gewaschen, präpariert und getrocknet.

10 Teile dieser trockenen Viskosefasern werden dann in einer Färbeapparatur mit 100 Teilen Wasser versetzt. Man heizt auf 98°C auf und dosiert insgesamt 0,1 Teile eines 50 %igen elektrolythaltigen Farbstoffpulvers der Formel



über eine Zeit von 30 min zu. Nach einer Nachlaufzeit von 5 min wird die farblose Restflotte abgelassen und das Material nach gängigen Methoden ausgewaschen und getrocknet. Man erhält eine farbstarke bordofarbene Färbung mit sehr guten Gebrauchsechtheiten.

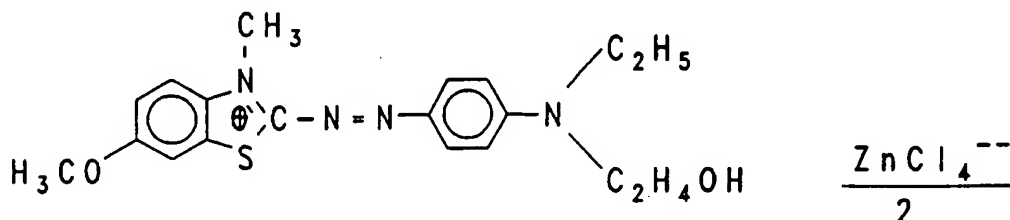
### Beispiel 3

In eine wie unter Beispiel 2 beschriebene Spinnviskose wird eine entsprechend den folgenden Angaben synthetisierte Stärke untergemischt:

200 g (1,2 Mol) Maisstärke, technisch trocken, werden in einem Knetter in 500 ml Wasser und 24 g (0,6 Mol) Ätznatron eingetragen. Anschließend werden zu dieser Mischung 73,6 g (0,4 mol) Chlorethansulfonsäure, gelöst in 300 ml Wasser, gegeben. Die Mischung wird 4 Stunden bei 85°C gerührt, gegebenenfalls durch weitere Wasserzugabe rührfähig gehalten, auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Schwefelsäure auf pH 6 gestellt.

Das Produkt wird wie unter Beispiel 2 beschrieben in die Viskose einge­rührt. Nach dem Entgasen wird die Spinnmasse nach betriebsüblichen Viskosespinnverfahren in ein schwefelsaures, natrium- und zinksulfathaltiges Bad zu Fasern versponnen, in sauren Bädern ver­streckt, geschnitten, gewaschen, präpariert und getrocknet.

Nach dem Weben erhält man ein textiles Viskosegewebe, das direkt in einem Färbeprozess nach dem Klotz-Verfahren weiterverarbeitet werden kann. Hierzu wird eine wässrige Farbstofflösung, die in 1000 Vol.-Teilen 20 Teile des Farbstoffs der Formel



und 3 Teile eines handelsüblichen nichtionogenen Benetzungsmittels gelöst enthält, mittels eines Foulards mit einer Flottenaufnahme von 80 %, bezogen auf das Gewicht des Gewebes, bei 25°C auf das Gewebe aufgebracht. Das mit der Farbstofflösung geklotzte Gewebe wird in einem Dämpfer für 8 Minuten bei 102°C belassen und danach mit kaltem und heißem Wasser, das gegebenenfalls ein handelsübliches Tensid enthalten kann, und gegebenenfalls anschließend nochmals mit kaltem Wasser gespült und getrocknet. Es wird eine farbstärke, gleichmäßig gefärbte blaue Färbung erhalten, die gute Allgemeinechtheiten, insbesondere gute Reib- und Lichtechtheiten, besitzt.

#### Beispiel 4: Herstellung einer sulfonierten Stärke

200 g (1,2 mol) Kartoffelstärke, technisch trocken, werden in einem Knetter in 500 ml Wasser, in dem zuvor 24 g (0,6 mol) Ätznatron gelöst wurden, eingetragen. Anschließend werden zu dieser Mischung 48,8 g (0,4 mol) 1,3-Propansulton, gelöst in 50 ml Ethanol, gegeben. Die Mischung wird 4 Stunden bei 85°C geknetet, gegebenenfalls durch weitere Wasserzugabe rührfähig gehalten, auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Schwefelsäure auf pH 6 gestellt. Die Viskosität beträgt 18 Pas bei 20°C.

Zur weiteren Charakterisierung des Stärkederivates werden 5 Teile der viskosen Masse in 100 Teilen Wasser gelöst und mittels einer

Membranentsalzungstechnik von nicht umgesetzten Ausgangsprodukten und Neutralisationssalzen befreit. Das gereinigte Stärkederivat wird bis zur Trockene im Vakuum eingedampft. Die Bestimmung des Substitutionsgrades erfolgt über eine Schwefelbestimmung der modifizierten Stärke. Der Schwefelgehalt betrug im vorliegenden Fall 3 %. Der Substitutionsgrad berechnet sich nach folgenden Formeln:

$$162 + 122/32 \times [\%S] = MW$$

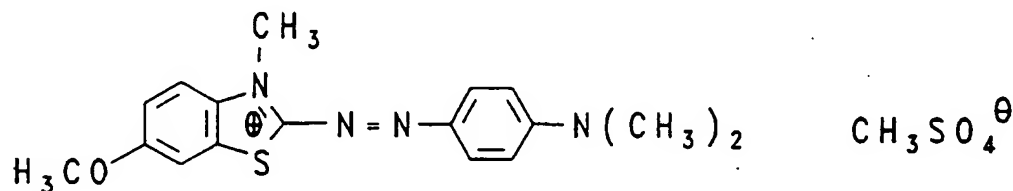
$$[\%S]/32 \times MW : 100 = \text{Substitutionsgrad}$$

Die sulfonierte Stärke hat damit einen Substitutionsgrad von 0,16.

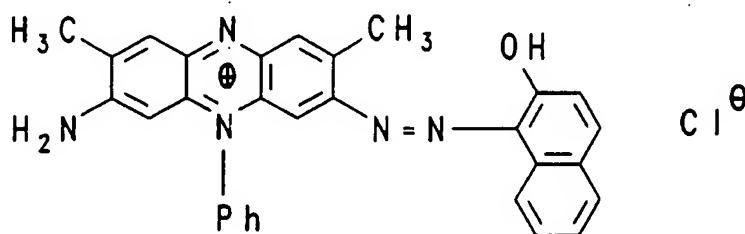
#### Weitere Beispiele

Man verfährt bei der Modifizierung der Viskose nach den Angaben des Beispiels 1 und färbt unter Verwendung der nachfolgend aufgeführten kationischen Farbstoffe nach üblichen Verfahren.

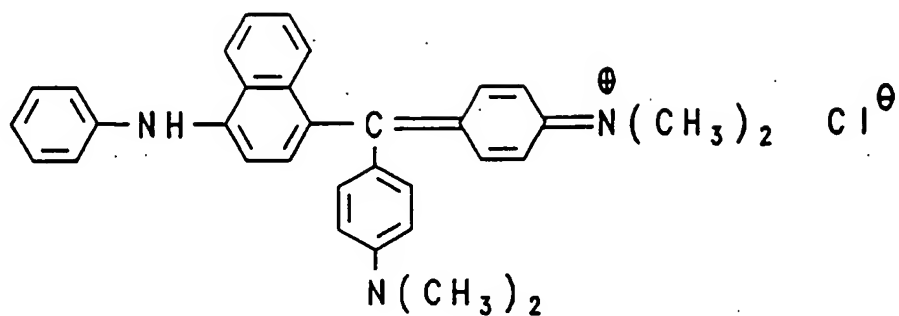
#### C.I. Basic Blue 54 (C.I. No. 11 052)



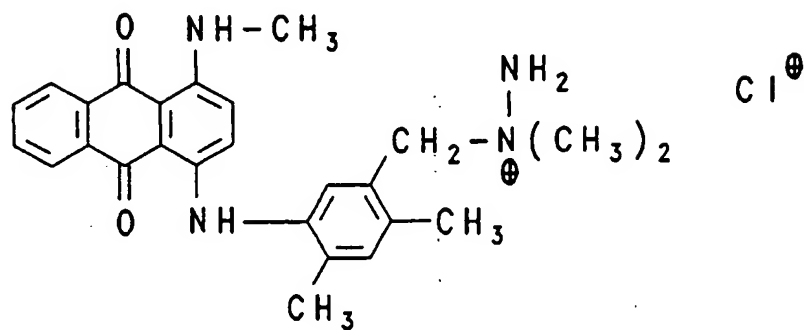
#### C.I. Basic Blue 16 (C.I. No. 12 210)



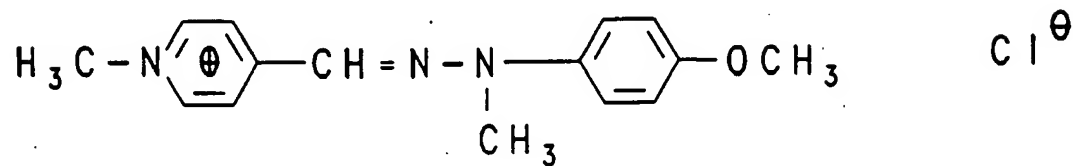
C.I. Basic Blue 26 (C.I. No. 44 045)



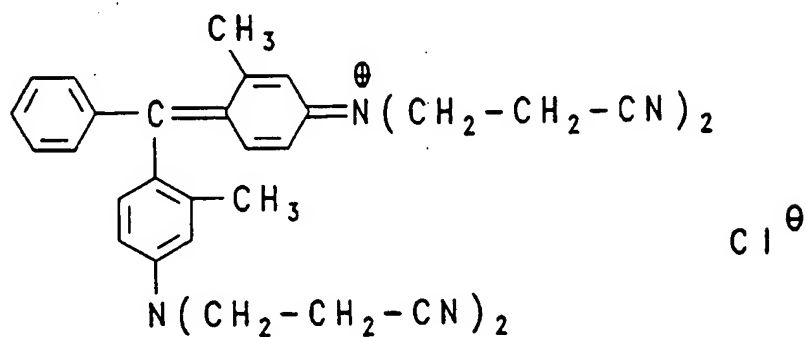
C.I. Basic Blue 73



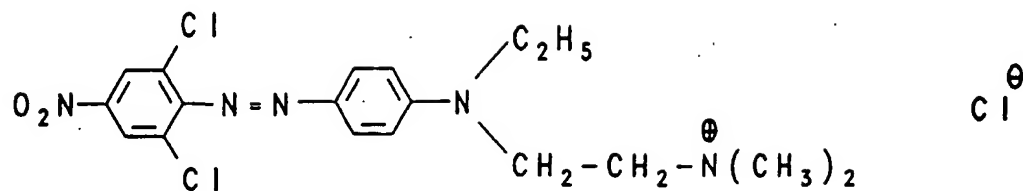
C.I. Basic Yellow 91



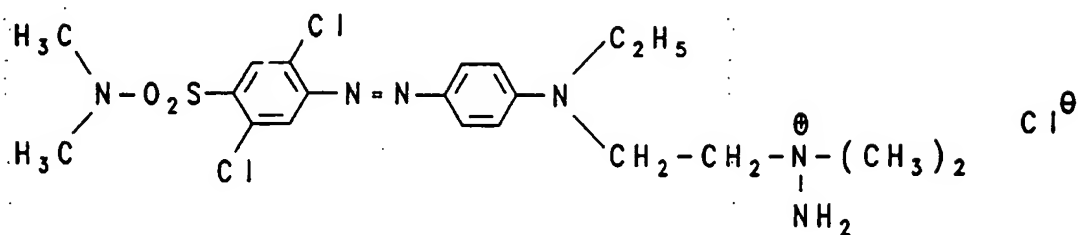
C.I. Basic Green 12



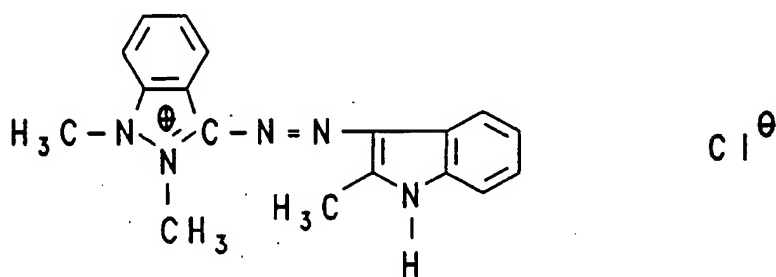
## C.I. Basic Orange 30



## C.I. Basic Orange 38



## C.I. Basic Orange 41



## Patentansprüche:

- 1) Sulfonierte Regeneratcellulosefasern, hergestellt indem man einer Viskosemasse oder Alkalicellulose oder Celluloselösung einen Modifikator zusetzt und zu Fasern verspinnt, wobei der Modifikator eine mit  $C_2-C_5$ -Alkylsulfonsäure-Resten veretherte Stärke mit einem Substitutionsgrad von 0,1 bis 3, eine mit Vinylsulfonsäure oder einer Styrolsulfonsäure versetzte Stärke, oder eine polymere Styrolsulfonsäure oder polymere Vinylsulfonsäure ist.
- 2) Sulfonierte Regeneratcellulosefasern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ethergruppe der veretherten Stärke die Formel  $-O-(CH_2)_x-SO_3M$  oder  $-O-CH_2-CHOH-CH_2-SO_3M$  hat, wobei M Wasserstoff, ein Alkalimetall oder ein Erdalkalimetall und x die Zahl 2 oder 3 ist.
- 3) Sulfonierte Regeneratcellulosefasern nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Ethergruppe der veretherten Stärke die Formel  $-O-CH_2CH_2-SO_3M$  oder  $-O-(CH_2)_3-SO_3M$  hat, wobei M die Bedeutung Wasserstoff, Li, Na, K, Mg/2 oder Ca/2 hat.
- 4) Sulfonierte Regeneratcellulosefasern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Styrolsulfonsäure p-Styrolsulfonsäure ist.
- 5) Sulfonierte Regeneratcellulosefasern nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Modifikator in einer Konzentration von 1 bis 20 Gew.-%, gerechnet als Trockensubstanz, vorzugsweise 1 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den Cellulosegehalt der Spinnmasse, zugegeben worden ist.
- 6) Verfahren zur Herstellung eines gefärbten oder bedruckten Textilmaterials aus Cellulose regeneratfasern, dadurch gekennzeichnet, daß man die nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 modifizierten Cellulose regeneratfasern zu



einem Gewebe oder Gewirke verarbeitet und dieses mit einem oder mehreren kationischen Farbstoffen färbt oder bedruckt.

7) Eine mit einem oder mehreren  $C_2$ - $C_5$ -Alkylsulfonat-Resten mit einem Substitutionsgrad zwischen 0,1 und 3, vorzugsweise 0,11 und 2, veretherte Stärke.

8) Veretherte Stärke nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Ethergruppen  $-O-(CH_2)_x-SO_3M$  oder  $-O-CH_2-CHOH-CH_2-SO_3M$  sind, wobei M Wasserstoff, ein Alkalimetall oder ein Erdalkalimetall und x die Zahl 2 oder 3 ist.

9) Veretherte Stärke nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Ethergruppen  $-O-CH_2CH_2-SO_3M$  oder  $-O-(CH_2)_3-SO_3M$  sind, wobei M die Bedeutung Wasserstoff, Li, Na, K, Mg/2 oder Ca/2 hat.

10) Veretherte Stärke nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Polymerisationsgrad zwischen 100 und 1000, vorzugsweise zwischen 200 und 600, Anhydroglucoseeinheiten liegt.

11) Verfahren zur Herstellung einer veretherten Stärke nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Stärke mit einer substituierten  $C_2$ - $C_5$ -Alkylsulfonsäure, deren Substituent(en) (eine) gegenüber OH-Gruppen reaktive Gruppe(n) ist (sind), oder mit einem cyclischen Sulfonat bei einem pH-Wert zwischen 9 und 14, vorzugsweise zwischen 10 und 13, umsetzt.

12) Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der (die) Substituent(en)  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -Hydroxy-, 1,2-Epoxy- oder 1-(Sulfatoethylsulfon) sind.

13) Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Stärke mit 2-Chlorethansulfonsäure, 3-Chlorpropansulfonsäure oder 1,3-Propansulton umgesetzt wird.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat 1 Application No

PCT/EP 96/02081

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 D01F2/00 D01F2/04 D01F2/06 D01F2/10 D06P3/60  
C08B31/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 D01F D06P C08L C08B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X          | DATABASE WPI<br>Section Ch, Week 8633<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>Class A11, AN 86-215349<br>XP002012741<br>& JP,A,61 146 810 (KANEBO KK) , 4 July<br>1986<br>see abstract<br>---           | 1,4-6                 |
| X          | DATABASE WPI<br>Section Ch, Week 8638<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>Class A11, AN 86-247834<br>XP002012742<br>& JP,A,61 174 485 (KANEBO KK) , 6 August<br>1986<br>see abstract<br>---<br>-/-- | 1,4-6                 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"a" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 October 1996

Date of mailing of the international search report

31.10.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Tarrida Torrell, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat I Application No

PCT/EP 96/02081

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |   |                       |
|--|---|-----------------------|
| Category *   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
| X  | <p>DATABASE WPI<br/> Section Ch,<br/> Derwent Publications Ltd., London, GB;<br/> Class A, AN 68-20789Q<br/> XP002012743<br/> &amp; JP,B,44 002 056 (KOKOKU RAYON &amp; PULP CO LTD)<br/> see abstract</p> <p>---</p>                       | 1,4-6                 |
| A  | <p>GB,A,1 336 011 (COURTAULDS LTD) 7 November 1973<br/> see the whole document</p> <p>---</p>   | 1-6                   |
| A  | <p>DATABASE WPI<br/> Section Ch,<br/> Derwent Publications Ltd., London, GB;<br/> Class A11, AN 72-44061T<br/> XP002012744<br/> &amp; JP,B,47 023 687 (KANEGAFUCHI SPINNING CO L)<br/> see abstract</p> <p>---</p>                          | 1-6                   |
| A  | <p>DATABASE WPI<br/> Section Ch, Week 8023<br/> Derwent Publications Ltd., London, GB;<br/> Class A35, AN 80-40723C<br/> XP002012745<br/> &amp; JP,A,55 057 084 (SHIKISHIMA BOSEKI K) ,<br/> 27 April 1980<br/> see abstract</p> <p>---</p> | 1-6                   |
| X  | <p>CH,A,659 241 (GRACE ITALIANA SPA) 15 January 1987<br/> see page 2, column 2, line 67 - page 3, column 1, line 20; claims 1-6; examples 2,3</p> <p>-----</p>  | 7-13                  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 96/02081

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. Claims 1 - 6
2. Claims 7 - 13

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☒

No protest accompanied the payment of additional search fees.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/02081

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| GB-A-1336011                              | 07-11-73            | NONE                       |                     |
| CH-A-659241                               | 15-01-87            | BE-A- 899046               | 02-07-84            |
|   |                     | CA-A- 1217482              | 03-02-87            |
|   |                     | DE-A- 3406745              | 06-09-84            |
|   |                     | FR-A- 2541990              | 07-09-84            |
|   |                     | GB-A, B 2138014            | 17-10-84            |
|   |                     | NL-A- 8400642              | 01-10-84            |
|   |                     | SE-A- 8401151              | 04-09-84            |
|   |                     | US-H- H493                 | 05-07-88            |

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 96/02081

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 D01F2/00 D01F2/04 D01F2/06 D01F2/10 D06P3/60  
C08B31/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 D01F D06P C08L C08B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X          | <p>DATABASE WPI<br/>Section Ch, Week 8633<br/>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br/>Class A11, AN 86-215349<br/>XP002012741<br/>&amp; JP,A,61 146 810 (KANEBO KK) , 4.Juli<br/>1986<br/>siehe Zusammenfassung<br/>---</p>   | 1,4-6              |
| X          | <p>DATABASE WPI<br/>Section Ch, Week 8638<br/>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br/>Class A11, AN 86-247834<br/>XP002012742<br/>&amp; JP,A,61 174 485 (KANEBO KK) , 6.August<br/>1986<br/>siehe Zusammenfassung<br/>---</p> | 1,4-6              |

-/-



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28.Oktober 1996

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

31.10.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Tarrida Torrell, J

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |  |                    |
|--|--|--------------------|
| Kategorie*   | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
| X  | <p>DATABASE WPI<br/> Section Ch,<br/> Derwent Publications Ltd., London, GB;<br/> Class A, AN 68-20789Q<br/> XP002012743<br/> &amp; JP,B,44 002 056 (KOKOKU RAYON &amp; PULP CO LTD)<br/> siehe Zusammenfassung<br/> ---</p>                       | 1,4-6              |
| A  | <p>GB,A,1 336 011 (COURTAULDS LTD) 7.November 1973<br/> siehe das ganze Dokument<br/> ---</p>  | 1-6                |
| A  | <p>DATABASE WPI<br/> Section Ch,<br/> Derwent Publications Ltd., London, GB;<br/> Class A11, AN 72-44061T<br/> XP002012744<br/> &amp; JP,B,47 023 687 (KANEGAFUCHI SPINNING CO L)<br/> siehe Zusammenfassung<br/> ---</p>                          | 1-6                |
| A  | <p>DATABASE WPI<br/> Section Ch, Week 8023<br/> Derwent Publications Ltd., London, GB;<br/> Class A35, AN 80-40723C<br/> XP002012745<br/> &amp; JP,A,55 057 084 (SHIKISHIMA BOSEKI K) ,<br/> 27.April 1980<br/> siehe Zusammenfassung<br/> ---</p> | 1-6                |
| X  | <p>CH,A,659 241 (GRACE ITALIANA SPA)<br/> 15.Januar 1987<br/> siehe Seite 2, Spalte 2, Zeile 67 - Seite 3, Spalte 1, Zeile 20; Ansprüche 1-6;<br/> Beispiele 2,3<br/> -----</p>  | 7-13               |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02081

## Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 1 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_  
weil Sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich \_\_\_\_\_
  
2. ☐ Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_  
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich \_\_\_\_\_
  
3. ☐ Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_  
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

## Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. Ansprüche 1-6
  2. Ansprüche 7-13
1. ☒ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche der internationalen Anmeldung.
  2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Internationale Recherchenbehörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
  3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche der internationalen Anmeldung, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_
  4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt: \_\_\_\_\_

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☒ Die Zahlung zusätzlicher Gebühren erfolgte ohne Widerspruch.



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 96/02081

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| GB-A-1336011                                       | 07-11-73                      | KEINE                             |                               |
| CH-A-659241  | 15-01-87                      | BE-A- 899046                      | 02-07-84                      |
|  |                               | CA-A- 1217482                     | 03-02-87                      |
|  |                               | DE-A- 3406745                     | 06-09-84                      |
|  |                               | FR-A- 2541990                     | 07-09-84                      |
|  |                               | GB-A,B 2138014                    | 17-10-84                      |
|  |                               | NL-A- 8400642                     | 01-10-84                      |
|  |                               | SE-A- 8401151                     | 04-09-84                      |
|  |                               | US-H- H493                        | 05-07-88                      |